
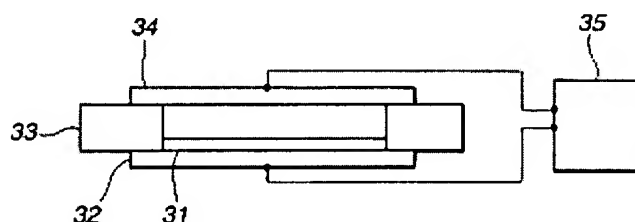


FORMATION OF MONOLAYER CARBON NANOTUBE COATING AND MONOLAYER CARBON NANOTUBE COATING FORMED THEREBY**Publication number:** JP2000086219**Publication date:** 2000-03-28**Inventor:** TSUBOI TOSHIYUKI; NAWAMAKI KENJI; KOBAYASHI SHUNYO**Applicant:** FUTABA DENSHI KOGYO KK**Classification:****- international:** **H01J9/02; H01J9/02;** (IPC1-7): C01B31/02; H01J1/304; H01J9/02**- european:** H01J9/02B2; Y01N4/00**Application number:** JP19980276501 19980911**Priority number(s):** JP19980276501 19980911**Also published as:** **US6346023 (B1)**[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000086219**

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a carbon nanotube film in order to obtain an inexpensive source of field electron emission using carbon nanotubes. **SOLUTION:** Monolayer carbon nanotubes and acetone are put in a beaker and the monolayer carbon nanotubes are dispersed in the acetone by applying ultrasonic waves. The acetone is then spontaneously evaporated and the monolayer carbon nanotubes are deposited on a copper plate placed in the beaker. The copper plate with the monolayer carbon nanotubes deposited on its surface is used as the cathode of an electron tube.

**Description of corresponding document: US6346023****BACKGROUND OF THE INVENTION**

[0002] This invention relates to a method of forming a film of a carbon nano-tube on a substrate, and particularly, to a method of preparing a film of a carbon nano-tube which enables the use of the carbon nano-tube for a field emission source.

[0003] A field emission source has the many advantages of, for example, energy saving, prolonged lifetime compared with an electron source making use of thermal energy, that is a thermion emission source. At present, tungsten, silicon, molybdenum and so on are known for the materials of the field emission source.

[0004] The field emission source should have an acute tip to which a field is concentrated. However, it is not easy to work acutely the tip of metal materials such as tungsten and so on. And, it is also necessary to maintain the inside of an electron tube in high vacuum of the order of 10^{-8} Torr and over in order to keep acuteness of the tip of the field emission source while using. Thus, it is not only extremely difficult to produce the field emission source using a metal material, but also the subsequent production of the electron tube is made difficult.

[0005] Recently, a carbon nano-tube free from the aforementioned disadvantages has been noted for a material of the field emission source. A carbon nano-tube has been considered to be a field emission source of great promise, because of its characteristics that it in self has acuteness enough to concentrate a field, and is chemically stable, as well as is mechanically tough.

[0006] The carbon nano-tube may be roughly classified into two groups, one is a multi-wall carbon nano-tube (MWNT), and the other is a single-wall carbon nano-tube (SWNT). The multi-wall carbon nano-tube comprises, as shown by its name, two and over concentric cylindrical tubes and the tip of which is closed. The

single-wall carbon nano-tube comprises a cylindrical tube of one wall, and the tip of which is open. Above all, the multi-wall carbon nano-tube is used for the field emission source.

[0007] The multi-wall carbon nano-tube can be obtained by carrying out DC arc discharge under a gas atmosphere using a pair of pure carbon electrodes. That is to say, an anode carbon electrode is vaporized by arc discharge to form soot and cathode deposit containing a multi-wall carbon nano-tube.

[0008] It has been reported by Collins et al. that the multi-wall carbon nano-tube which is not separated and purified is solidified with epoxy resin to form a good field emission source (P. G. Collins et al. Appl. Phys. Lett. 69 (13), Sep. (1996). p.1969). However, it has been confirmed by Smally et al. that the multi-wall carbon nano-tube the tip of which is opened by separation and purification has the important advantages as the field emission source of low threshold, high electric current density and so on (Smally et al. Science vol.269, 1550 (1995)). The separation and purification are carried out as stated below.

[0009] First, a crude multi-wall carbon nano-tube is pulverized in a mortar. Next, the pulverized crude multi-wall carbon nano-tube is dispersed in ethanol, and is subjected to ultrasonic wave. Then, ethanol in which the crude multi-wall carbon nano-tube is dispersed is filtered and filtrate is dried. The substance thus obtained is sieved and only the substances which pass through a screen are heated to burn by a burner on a quartz glass plate.

[0010] As explained above, the separated and purified multi-wall carbon nano-tube is not only heightened in its purity, but also shows good properties as the field emission source since its tip is open.

[0011] In order to use the multi-wall carbon nano-tube as the field emission source, it is preferable to deposit the multi-wall carbon nano-tube as a film on a substrate, that is, to form a film-like multi-wall carbon nano-tube, and a method therefore was developed by De Heur et al., a Swiss researcher of atom cluster (SCIENCE 268 (1995) 845). The method is that the multi-wall carbon nano-tube which has been previously separated and purified is passed through a porous ceramic filter of 0.2 [μ m] in diameter and then is transferred on Teflon or aluminum foil. And, the results of evaluation of the field emission source making use of the film-like multi-wall carbon nano-tube thus obtained have been reported in SCIENCE 270 (1995) 1179.

[0012] The recovery of the multi-wall carbon nano-tube is only 10% something on the basis of consumption of raw materials. The separation and purification of the multi-wall carbon nano-tube are troublesome. Therefore, the field emission source using the multi-wall carbon nano-tube has disadvantages that it is not suitable to mass production because of high cost.

[0013] The method of preparing a film of carbon nano-tube according to De Heur et al. has also a disadvantage that it can not be applied to production of a film of a single-wall carbon nano-tube for reason that the single-wall carbon nano-tube can not be trapped in small holes of a ceramic filter since the single-wall carbon nano-tube has characteristics that it is rich in flexibility and is apt to be intertwined to form bundles.

[0014] An objective of this invention is to provide a method of preparing a film of a carbon nano-tube which is able to omit trouble with the separation and purification of the carbon nano-tube and is able to provide a cheap field emission source.

[0015] Another objective of this invention is to provide a method of preparing a film of a carbon nano-tube which is suitable for a method of preparing a film of a single-wall carbon nano-tube.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0016] According to a first aspect of this invention, there is provided a method of preparing a film of a carbon nano-tube, characterized in that a crude carbon nano-tube is dispersed in a solvent, an ultrasonic wave is applied thereto, and thereafter the aforementioned solvent is evaporated to deposit the carbon nano-tube on a substrate placed in the aforementioned solvent.

[0017] According to a second aspect of this invention, there is provided a method of preparing a film of a carbon nano-tube, characterized in that the aforementioned crude carbon nano-tube is dispersed in the aforementioned solvent, thereafter precipitates are removed, and then the carbon nano-tube is deposited on the aforementioned substrate by making use of supernatant suspension.

[0018] According to a third aspect of this invention, there is provided a method of preparing a film of a carbon nano-tube of the first or second aspect of this invention, characterized in that the carbon nano-tube is deposited on the aforementioned substrate by using filtrate which is obtained by filtering the aforementioned solvent in which the aforementioned crude carbon nano-tube is dispersed or the aforementioned supernatant suspension.

[0019] According to a fourth aspect of this invention, there is provided a method of preparing a film of a carbon nano-tube of the first, second or third aspect of this invention, characterized in that the aforementioned crude carbon nano-tube is pulverized and thereafter dispersed in the aforementioned solvent.

[0020] According to a fifth aspect of this invention, there is provided a method of preparing a film of a carbon nano-tube of the first, second, third or fourth aspect of this invention, characterized in that the aforementioned substrate is a conductive plate such as a metal plate, a carbon sheet and so on.

[0021] According to a sixth aspect of this invention, there is provided a film of a carbon nano-tube prepared by the method of the first, second, third, fourth or fifth aspect of this invention.

[0022] According to a seventh aspect of this invention, there is provided a field emission source using a film of

a carbon nano-tube prepared by the method of the first, second, third, fourth or fifth aspect of this invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0023] For a more complete understanding of this invention may be had to the following detailed explanations in connection with the accompanying drawings, in which,

[0024] FIG. 1 is a graph showing characteristics of a diode structure using a crude single-wall carbon nano-tube of this invention.

[0025] FIG. 2 is a photograph by a laser microscope of a film of a single-wall carbon nano-tube.

[0026] FIG. 3 is a schematic illustration showing a diode structure.

[0027] FIG. 4 is a graph showing characteristics of a field emission source prepared by a method of preparation of this invention by making use of supernatant suspension and precipitates.

[0028] FIG. 5 is a graph showing characteristics of a field emission source prepared by a method of preparation of this invention.

[0029] FIG. 6 is a graph showing change with time in emission current of a field emission source prepared by a method of preparation of this invention.

[0030] FIG. 7 is a schematic illustration showing a triode structure.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0031] Preferred working embodiments of this invention are described below.

[0032] First, a general method for preparing a single-wall carbon nano-tube is described. Also in the case of preparation of the single-wall carbon nano-tube, DC arc discharge is carried out in an atmosphere of gas by making use of a pair of carbon electrodes similarly to a case of preparation of a multi-wall carbon nano-tube. However, in the case of preparation of the single-wall carbon nano-tube, a carbon electrode to which a metal having catalytic action such as nickel, yttrium and so on is added is used as an anode, which is different from the case of preparation of the multi-wall carbon nano-tube. Soot and cathode deposits are produced by such arc discharge, and the single-wall carbon nano-tube resides in the soot.

[0033] The present inventors have proposed in the Japanese Patent Application No. 1998-82409 a method for preparing a single-wall carbon nano-tube which improves far exceedingly the recovery of a crude single-wall carbon nano-tube. According to this method, a large quantity of the single-wall carbon nano-tube can be obtained more at low cost compared with the conventional methods and the method for preparing the multi-wall carbon nano-tube. Therefore, if the single-wall carbon nano-tube is used for a field emission source, the field emission source using the carbon nano-tube ought to be proposed at low cost.

[0034] Then, the inventors of this invention have made an experiment on a field emission by making use of an untreated crude single-wall carbon nano-tube. Consequently, we have confirmed that the field emission can be generated by making use of an untreated crude single-wall carbon nano-tube. The results thus obtained are shown in FIG. 1.

[0035] As shown by I-V characteristic of FIG. 1, the electric current is detected from the vicinity where the applied voltage exceeds 500V. And, since FN plot is a straight line having negative slope, it is evident that the field emission is generated.

[0036] However, since the untreated crude single-wall carbon nano-tube, as such, is not only hard to manage, but also is not equal to the field emission source using the multi-wall carbon nano-tube in characteristics, treatment of crude single-wall carbon nano-tube and deposit (formation of a film) on a substrate are carried out according to this invention. However, if the single-wall carbon nano-tube does not adhere to the substrate, it is drawn toward an opposite electrode when applying voltage, which causes change in characteristics or short-circuit.

[0037] The treatment of the single-wall carbon nano-tube and deposition on the substrate thereof are carried out as described below.

[0038] First, a conductive substrate such as a metal plate, a carbon sheet and so on is set on an inner bottom of a container, for example, a beaker. Then, a crude single-wall carbon nano-tube and a solvent, for example, acetone are added thereto. The container is subjected to ultrasonic wave, thereafter, the solvent is evaporated spontaneously in a draft. Then, the crude single-wall carbon nano-tube is deposited uniformly and firmly on the substrate in a state shown in FIG. 2 illustrating the result obtained by observation by means of a laser microscope. The film-like carbon nano-tube obtained in such a manner as described above adhered tightly to the substrate to the extent that it did not drop when a strong vibration was applied to the substrate by, for example, making a flip from the reverse of the substrate.

[0039] As described above, the method of this invention is very easy and is suitable for mass production.

Further, since a mass of the crude single-wall carbon nano-tube is disentangled by dispersing in a solvent, and thereafter is solidified again in a form of mass on the substrate according to the method of this invention, the uniformity in a lot can be secured. Therefore, this invention is advantageous to scale up the production.

[0040] It is not objectionable in this invention that the crude single carbon nano-tube is previously pulverized in a mortar or a mixer for several ten seconds to several minutes and thereafter the aforementioned steps of the

treatment and deposition are carried out. Also, it is not objectionable in this invention that the container is subjected to ultrasonic wave, then the crude single-wall carbon nano-tube is dispersed in a solvent, and after removal of the precipitates, the supernatant suspension is evaporated spontaneously. Thereby, the tip portion of the single-wall carbon nano-tube can be easily appear to the surface of the substrate and a threshold value voltage can be lowered to obtain high current density.

[0041] Further, it is not objectionable in this invention that a solvent in which the crude single-wall carbon nano-tube is dispersed is filtered or supernatant suspension obtained by removing precipitates from a solvent in which the crude single-wall carbon nano-tube is dispersed is filtered to obtain filtrate, and a step for deposition on the substrate is carried out by using the filtrate. In this case, the purity of the single-wall carbon nano-tube in the filtrate can be increased by using a filter medium having a proper pore diameter. Further, according to the above-mentioned method, the crude single-wall carbon nano-tube hardly adheres to the side face of a beaker, but deposits firmly on the substrate. On the contrary, the crude single-wall carbon nano-tube of low purity is not only apt to adhere to the side face of the beaker, but also is weak in its adhesion to the substrate and is brittle. Accordingly, the aforesaid method has the effect that the purity of the crude single-wall carbon nano-tube can be known without tests, which makes quality tests easy.

[0042] The conductive substrate on the surface of which the single-wall carbon nano-tube is deposited (film-like carbon nano-tube) which is obtained by the working embodiments of this invention can be used for a cathode of an electronic tube such as a diode or triode (light-emitting device), that is to say, a field emission source, and it is particularly expected to be a field emission source of an indicating tube used for a flat display panel. However, its use is not limited thereto.

[0043] While the single-wall carbon nano-tube is deposited on the conductive substrate in the aforementioned working embodiments, this is not to say that this invention can be utilized as a method of depositing the multi-wall carbon nano-tube or a method of depositing the single or multi-wall carbon nano-tube on the conductive substrate. In these cases, it has been confirmed by the inventors of this invention that when the multi-wall carbon nano-tube which has been previously separated and purified is deposited on the substrate, the deposit adheres firmly on the substrate similarly to the case of the single-wall carbon nano-tube. And, the method of this invention can be utilized also as a method of depositing the single or multi-wall carbon nano-tube on both surfaces of the substrate. It is expected that the film-like carbon nano-tube obtained by these methods is used for storage of hydrogen or an electrode of a battery.

[0044] While acetone was exemplified as a solvent in the aforementioned working embodiments, liquids such as diethyl ether, water, ethanol and so on may be used.

[0045] As a metal substrate may be used copper, silver, titanium and so on.

[0046] While a solvent was subjected to air drying in the aforementioned working embodiment, the same effect can be obtained by drying rapidly the solvent, for example, by heating or placing in an atmosphere of reduced pressure. It is not also objectionable that the substrate is drawn up from the solvent in the course of evaporation without evaporating completely the solvent, thereafter the substrate is dried.

[0047] While an example in which a field emission source using a single-wall carbon nano-tube was prepared and characteristics thereof were measured will now be set forth, it should be understood that the invention is not limited to the specific example given but can be modified in various ways without departing from the spirit of the invention.

[0048] A crude single-wall carbon nano-tube of 50 mg and acetone of 100 cc were added to a beaker of 500 ml. Then, ultrasonic wave was applied to the beaker (100 W, 20 minutes) to disperse the crude single-wall carbon nano-tube in the acetone to obtain dispersion. The dispersion was separated to supernatant suspension and precipitates. The supernatant suspension and precipitates were added respectively to each of two beakers to bottom of which a copper plate of 40 length*40 breadth*0.3 mm thickness was set and were left to stand in a draft to evaporate the acetone spontaneously. Thereby, a copper plate on the surface of which a single-wall carbon nano-tube was deposited was obtained.

[0049] Thereafter, the copper plate obtained was cut up into a square with 5*5 mm (length*breadth) which was used for a cathode of a diode structure as shown in FIG. 3. That is to say, The copper plate 32 on the surface of which the single-wall carbon nano-tube 31 was deposited was placed opposite an anode 34 through a spacer 33 so as to apply voltage between the anode 34 and the copper plate 32 from a power source 35.

[0050] Evaluations were carried out by introducing the diode structure into a chamber for evaluations and evacuating the inside of the chamber. The vacuum pressure at this time was 2×10^{-7} Torr or below. The crude single-wall carbon nano-tube used was prepared by a method in which AC arc discharge (AC 180 A, He pressure: 500 Torr) was carried out using a pair of carbon electrodes to which a mixture of Ni and Y was added which was proposed by the inventors of this invention. The results of measurements were shown in FIG. 4.

[0051] It can be seen from the results shown in FIG. 4 that the precipitates are extremely poor in its efficiency of emission since they contain impurities such as a catalyst metal, amorphous carbon and so on and that the supernatant suspension is extremely good in its efficiency of emission since it contains scarcely impurities. Next, therefore, a field emission source was prepared in such a manner as described above by using only the supernatant suspension and its characteristics were measured.

[0052] In FIG. 5 were shown the results of the measurements in case where a crude single-wall carbon nano-tube which was prepared by a conventional method using DC arc discharge (a carbon electrode to which Ni and Y were added was used as an anode, and DC 150 A was allowed to flow) was used.

[0053] It is evident from I-V characteristic in FIG. 5 that a current begins to flow when an applied voltage exceeds 200V. FN plot of FIG. 5 is virtually straight the slop of which is negative. From these facts, it can be seen understood that the single-wall carbon nano-tube can be used for a field emission.

[0054] In FIG. 6 were shown the results of the measurements of the variation of current with time of the field emission source using the single-wall carbon nano-tube which was obtained by arc discharge (AC 180 A, He pressure: 500 Torr).

[0055] It is evident from FIG. 6 that the single-wall carbon nano-tube shows stable characteristics as the field emission source for a long time.

[0056] Next, a triode structure as shown in FIG. 7 was prepared and a voltage was applied in a chamber to emit light. That is to say, the copper plate 72 on the surface of which the single-wall carbon nano-tube 71 was deposited was placed opposite a grid electrode 74 of a metal mesh through a spacer 73 and a voltage was applied from a power source 78 to the triode structure comprising a glass plate 75, a metal mesh anode electrode 76 placed on the glass plate 76 and phosphors applied on the surface of the metal mesh anode electrode 76 to emit light.

[0057] According to this invention, since a crude single-wall carbon nano-tube is dispersed in a solvent, subjected to ultrasonic wave, thereafter left to stand to evaporate the solvent to deposit a single-wall carbon nano-tube on a substrate, a film of the carbon nano-tube can be easily formed.

[0058] Further, a film of a carbon nano-tube prepared by a method of this invention can be used for a field emission source, a low cost field emission source can be provided.

Claims of corresponding document: **US6346023**

What is claimed is:

[0059] 1. A method of preparing a film of a carbon nano-tube, comprising: dispersing a crude carbon nano-tube in a solvent; applying an ultrasonic wave thereto; and evaporating thereafter said solvent to form a film of a carbon nano-tube on a substrate placed in said solvent.

[0060] 2. The method as claimed in claim 1, wherein said crude carbon nano-tube is dispersed in said solvent, thereafter precipitates are removed, and the carbon nano-tube is deposited on said substrate by making use of supernatant suspension.

[0061] 3. The method as claimed in claim 1 or 2, wherein the carbon nano-tube is deposited on said substrate by making use of said solvent in which said crude carbon nano-tube is dispersed or filtrate which is obtained by filtering said supernatant suspension.

[0062] 4. The method as claimed in claim 1, wherein said crude carbon nano-tube is pulverized and thereafter dispersed in said solvent.

[0063] 5. The method as claimed in claim 1, wherein said substrate is a conductive plate.

[0064] 6. A carbon nano-tube in a state of a film prepared by the method of claim 1.

[0065] 7. A field emission source characterized by using a carbon nano-tube in a state of a film prepared by the method of claim 1.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86219

(P2000-86219A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F
9/02		9/02	B

審査請求 有 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平10-276501	(71)出願人	000201814 双葉電子工業株式会社 千葉県茂原市大芝629
(22)出願日	平成10年9月11日(1998.9.11)	(72)発明者	坪井 利行 東京都大田区田園調布本町29番6号 株式会社ホリゾン内
		(72)発明者	縄巻 健司 東京都大田区田園調布本町29番6号 株式会社ホリゾン内
		(74)代理人	100102233 弁理士 有賀 正光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法及びその方法により皮膜を形成された単層カーボンナノチューブ

(57)【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを用いた安価な電界電子放出源を得るためのカーボンナノチューブのフィルム化方法を提供する。

【解決手段】 単層カーボンナノチューブをアセトンとともにビーカーに入れ、超音波をかけることにより、単層カーボンナノチューブをアセトン中に分散させる。その後、アセトンを自然蒸発させ、ビーカー中に位置させておいた銅板上に単層カーボンナノチューブを堆積させる。単層カーボンナノチューブを表面に堆積させた銅板を、電子管のカソードとして用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗カーボンナノチューブを溶媒中に分散させ、超音波をかけた後、前記溶媒を蒸発させることにより、前記溶媒中に位置させておいた基板上にカーボンナノチューブを堆積させることを特徴とするカーボンナノチューブのフィルム化方法。

【請求項2】 前記粗カーボンナノチューブを前記溶媒中に分散させた後、沈殿物を除去し、上澄みを用いて、前記基板上にカーボンナノチューブを堆積させることを特徴とする請求項1のカーボンナノチューブのフィルム化方法。

【請求項3】 前記粗カーボンナノチューブを分散させた前記溶媒または前記上澄みを濾過して得られた濾液を用いて、前記基板上にカーボンナノチューブを堆積させることを特徴とする請求項1または2のカーボンナノチューブのフィルム化方法。

【請求項4】 前記粗カーボンナノチューブを粉碎処理した後、前記溶媒中に分散させるようにしたことを特徴とする請求項1, 2, または3のカーボンナノチューブのフィルム化方法。

【請求項5】 前記基板が、導電板であることを特徴とする請求項1, 2, 3, または4のカーボンナノチューブのフィルム化方法。

【請求項6】 請求項1, 2, 3, 4, または5の方法を用いてフィルム化されたカーボンナノチューブ。

【請求項7】 請求項1, 2, 3, 4, または5の方法を用いてフィルム化されたカーボンナノチューブを用いることを特徴とする電界電子放出源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブのフィルム化方法に関し、特にカーボンナノチューブを電界電子放出源として利用可能にするカーボンナノチューブのフィルム化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電界電子放出源は、熱エネルギーを利用する電子源（熱電子放出源）に比べ、省エネルギーで長寿命化が可能など、優れた点が多い。現在、このような電界電子放出源の材料としては、タングステン、シリコン、モリブデン等が知られている。

【0003】電界電子放出源は、その先端に電界を集中させるため、鋭利な先端を持たなければならない。しかしながら、タングステン等の金属材料の先端を鋭利に加工することは容易ではない。また、使用中に電界電子放出源の先端の鋭利さを保つためには、電子管内を 10^{-8} Torr台以上の高真空にする必要もある。このように、金属材料を用いた電界電子放出源は、その製造が非常に困難であるとともに、その後の電子管の製造も困難にする。

【0004】最近、上記の様な欠点を持たない電界電子

放出源の材料として、カーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブは、それ自体が電界を集中させるのに十分な鋭利さを持ち、化学的に安定で、機械的にも強靱であるという特徴を持つため、電界電子放出源として非常に有望視されている。

【0005】カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブ(MWNT)と単層カーボンナノチューブ(SWNT)とに大別できる。多層カーボンナノチューブは、その名の通り、2層以上の同心円筒からなり、その先端は閉じている。また、単層カーボンナノチューブは、1層の円筒からなり、その先端は開口している。このうち、電界電子放出源としては、主に多層カーボンナノチューブが用いられる。

【0006】多層カーボンナノチューブは、一対の純粋炭素電極を用いて、ガス雰囲気下で直流アーク放電を行えば得ることができる。即ち、アーク放電により陽極炭素電極が蒸発して、煤と陰極堆積物となるが、多層カーボンナノチューブは、その陰極堆積物中に含まれている。

【0007】得られた多層カーボンナノチューブは、分離精製することなくエポキシ樹脂で固めたものが、良好な電界電子放出源になり得ることがコリンズ等によって報告されている(P.G.Collins等、Appl.Phys.Lett69(13)23, Sep. (1996)., p1969)。しかしながら、分離精製を行って、その先端を開口させた多層カーボンナノチューブのほうが、電界電子放出源としては、しきい値が低い、電流密度が大きいなどの有利な結果が得られることがスモーリー等によって確認されている(Shmalley等、Science vol.269,1550(1995))。分離精製の方法は、以下のようにして行われる。

【0008】まず、粗多層カーボンナノチューブを、すり鉢で粉碎する。次に、粉碎した粗多層カーボンナノチューブをエタノールで分散させ、超音波をかける。そして、粗多層カーボンナノチューブを分散させたエタノールを濾過し、濾過液を乾燥させる。現出した物質を篩に掛け、篩を通過したものだけ石英ガラス上でバーナーにより加熱燃焼させる。

【0009】以上のようにして分離精製された多層カーボンナノチューブは、純度が高められるだけで無く、その先端が開口しており、電界電子放出源として良好な特性を示す。

【0010】また、多層カーボンナノチューブを電界電子放出源として利用するには、多層カーボンナノチューブをフィルム化することが好ましく、その方法は、スイスの原子クラスター研究者、ド・ヘル等によって開発されている(SCIENCE 268 (1995) 845)。その方法は、分離、精製した多層カーボンナノチューブを $0.2\mu\text{m}$ 径の多孔セラミックフィルターに通し、それをテフロンやアルミホイルに転写するというものである。そして、このようにして得られたフィルム化された多層カーボン

ナノチューブを用いて、電界電子放出評価を行なった結果が、SIENCE 270 (1995) 1179に報告されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】多層カーボンナノチューブの回収率は、原料の消費量に対して十数パーセントにしかない。また、多層カーボンナノチューブの分離精製は、手間がかかる。したがって、多層カーボンナノチューブを用いた電界電子放出源は、コストが掛かり、量産には向かないという問題点がある。

【0012】また、ド・ヘル等によるカーボンナノチューブのフィルム化方法は、単層ナノチューブが、多層ナノチューブとは異なり、柔軟性に富んでおり、互いに絡み易く束になり易いという特徴を有するために、セラミックフィルターの小孔に捕らえられず、転写が困難であるという理由により、単層ナノチューブのフィルム化には利用できないという問題点もある。

【0013】本発明は、カーボンナノチューブの分離精製の手間を省き、安価な電界電子放出源を提供できるカーボンナノチューブのフィルム化方法を提供することを目的とする。

【0014】また、本発明は、単層カーボンナノチューブのフィルム化に適したカーボンナノチューブのフィルム化方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、粗カーボンナノチューブを溶媒中に分散させ、超音波をかけた後、前記溶媒を蒸発させることにより、前記溶媒中に位置させておいた基板上にカーボンナノチューブを堆積させることを特徴とするカーボンナノチューブのフィルム化方法が得られる。

【0016】ここで、前記粗カーボンナノチューブを前記溶媒中に分散させた後、沈殿物を除去し、上澄みを用いて、前記基板上にカーボンナノチューブを堆積させるようにすることが好ましい。あるいは、前記粗カーボンナノチューブを分散させた前記溶媒または前記上澄みを濾過し、得られた濾液を用いて、前記基板上にカーボンナノチューブを堆積させるようにしてもよい。

【0017】また、前記粗カーボンナノチューブを粉碎処理した後、前記溶媒中に分散させるようにしてもよい。

【0018】なお、前記基板としては、金属板や炭素シートなどの導電板が使用できる。

【0019】上記方法により得られたフィルム化されたカーボンナノチューブは、電界電子放出源として利用できる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

【0021】始めに、一般的な単層カーボンナノチューブの製造方法について説明する。単層カーボンナノチューブを製造する場合にも、多層カーボンナノチューブを製造する場合と同様、一対の炭素電極を用い、ガス雰囲気下で直流アーク放電を行う。ただし、単層カーボンナノチューブを製造する場合は、多層カーボンナノチューブを製造する場合と異なり、陽極電極として、触媒となり得るニッケル、イットリウムなどの金属が添加された炭素電極を用いる。このようなアーク放電により、煤と、陰極堆積物が生成するが、単層カーボンナノチューブは、煤中に存在する。

【0022】発明者等は、先に、特願平10-82409号において、粗単層カーボンナノチューブの回収率を飛躍的に向上させる製造方法を提案した。この方法によれば、従来の方法よりも、また、多層カーボンナノチューブを製造するよりも、安価に大量の単層カーボンナノチューブを得ることができる。したがって、単層カーボンナノチューブを電界電子放出源として利用することができれば、カーボンナノチューブを用いた電界電子放出源を、安価に提供することができるはずである。

【0023】そこで、発明者等は、未処理の粗単層カーボンナノチューブを用いて、電界電子放出実験を行った結果、未処理の粗単層カーボンナノチューブを用いて電界電子放出が生じることを確認した。その結果を図1に示す。

【0024】図1のI-V特性に示すように、印加電圧が500Vを超えるあたりから、電流が検出され、また、FNプロットが、負の傾きを有する直線であることから、電界電子放出が生じていることは明らかである。

【0025】しかしながら、未処理の粗単層カーボンナノチューブは、そのままでは扱いにくく、また、特性的に多層カーボンナノチューブを用いた電界電子放出源に対抗できないので、処理及び基板への堆積（フィルム化）を行うこととした。なお、単層カーボンナノチューブは、基板に密着させないと、電圧を印加したときに、対極板に引き寄せられ、特性の変化や短絡の原因となる。

【0026】粗単層カーボンナノチューブの処理及び基板への堆積は、以下のようにして行う。

【0027】まず、ビーカー等の容器を用意し、その内底に金属板または炭素シート等の導電性の基板をセットする。そこへ、粗単層カーボンナノチューブと溶媒、例えば、アセトンを入れる。そして、容器に超音波をかけた後、ドラフト内で溶媒を自然蒸発させる。すると、基板の表面に粗単層カーボンナノチューブが、均一に密着、堆積する。その様子を、レーザー顕微鏡により観察した結果を、図2に示す。なお、以上のようにして得られた、フィルム化したカーボンナノチューブは、例えば、基板の裏側から指ではじくような、強い振動を与えても脱落しない程度に、強固に密着していた。

【0028】以上のように、この方法は、非常に簡易であり、大量生産に向いている。また、この方法は、一度

粗単層カーボンナノチューブの固まりをほぐした(溶媒中に分散させた)後、基板上で再び固まりとしているので、ロット内の均一性が確保される。よって、スケールアップに有利である。

【0029】なお、粗単層カーボンナノチューブは、予め、すり鉢やミキサーで粉碎(数十秒から数分程度)してから上記処理、堆積の工程を行うようにしてもよい。また、容器に超音波をかけて、粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、沈殿物を取り除いてから、溶媒(上澄み)を自然蒸発させるようにしてもよい。このようにすることで、単層カーボンナノチューブの先端部分が表面に現れ易くなり、しきい値電圧を下げ、大きな電流密度を得ることができる。

【0030】あるいは、粗単層カーボンナノチューブを分散させた溶媒を濾過し、または、粗単層カーボンナノチューブを分散させた溶媒から沈殿物を取り除いた上澄みを濾過し、得られた濾液を用いて、基板への堆積を行わないようにしてもよい。この際、適切な穴径の濾過フィルターを用いることにより、濾液に含まれる単層カーボンナノチューブの純度を高めることができる。

【0031】また、上記方法を用いると、高純度の粗単層カーボンナノチューブは、ビーカーの側面へほとんど付着することなく、基板に密着して堆積する。これに対し、低純度の粗単層カーボンナノチューブは、ビーカーの側面に付着し易く、基板への密着性も弱く崩れ易い。このことから、上記方法は、粗単層カーボンナノチューブの純度を検査することなく、その純度を知ることができ、製品の品質検査を容易にするという効果も有る。

【0032】本実施の形態により得られる、単層カーボンナノチューブを表面に堆積させた導電性の基板(フィルム化されたカーボンナノチューブ)は、2極管や3極管(発光デバイス)等の電子管のカソード、即ち電界電子放出源として利用することができる。特に、フラットディスプレイパネルに用いられる表示管の電界電子放出源として期待される。しかしながら、その用途はこれらに限られるものではない。

【0033】なお、上記実施の形態では、単層カーボンナノチューブを導電性の基板に堆積させたが、多層カーボンナノチューブを堆積させる方法、あるいは、絶縁基板上に単層または多層カーボンナノチューブを堆積させる方法としても利用できることは言うまでもない。ここで、分離精製された多層カーボンナノチューブを基板に堆積させた場合、単層カーボンナノチューブの場合と同様に基板に密着することが発明者等により確認されている。また、基板の両面に単層または多層カーボンナノチューブを堆積させる方法としても利用できる。これらの方法により得られるフィルム化されたカーボンナノチューブは、水素の貯蔵や、電池の電極としての利用が考えられる。

【0034】また、上記実施の形態では、溶媒として、

アセトン为例したが、ジエチルエーテルや、水、エタノール等の液体が使用できる。

【0035】また、金属基板としては、銅や、銀、あるいは、チタン等が使用できる。

【0036】さらにまた、上記実施の形態では、溶媒を自然乾燥させるものとしたが、溶媒を加熱したり、減圧雰囲気下に置いたりすることにより、急速乾燥させても同様の結果が得られる。また、溶媒を完全に蒸発させずに、蒸発途中で基板を溶媒中から引き上げ、その後、基板を乾燥させるようにしてもよい。

【0037】

【実施例】以下、実際に単層カーボンナノチューブを用いる電界電子放出源を作製し、その特性等を測定した結果を示す。

【0038】電界電子放出源の作製は、次のように行った。まず、100mlのビーカーを用意し、粗単層カーボンナノチューブを50mgとアセトンを100cc入れる。そして、ビーカーに超音波(100W、20分)をかけ、粗単層カーボンナノチューブをアセトン中に分散させる。上澄みと沈殿物とを分離し、40×40×0.3mmの銅板を底にセットした2つのビーカーに、それぞれ上澄みと沈殿物を入れ、ドラフト内に静置してアセトンを自然蒸発させる。これにより、表面に粗単層カーボンナノチューブを堆積させた銅板が得られる。

【0039】この後、得られた銅板を5mm角に切り取り、図3に示すような2極管構造物のカソードとした。即ち、粗単層カーボンナノチューブ31を堆積させた銅板32を、スペーサ33を介してアノード電極34に対向させ、アノード電極34と銅板32との間に電源35から電圧を印可するようにした。

【0040】評価は、この2極管構造物を評価用チャンバー内に導入し、チャンバー内部を真空にして行った。このときの背圧は、 2×10^{-7} Torr以下とした。なお、使用した粗単層カーボンナノチューブは、Ni及びYの混合物を添加した一対の炭素電極を用いて、発明者等により提案された交流アーク放電(AC180A、He圧:500Torr)により得たものを用いた。測定の結果を図4に示す。

【0041】図4の結果から、沈殿物には、触媒金属や、アモルファス状の炭素等の不純物が多く含まれており、電子放出の効率が非常に悪く、上澄みは、不純物が少ないので、効率よく電子放出が行われていることが分かる。そこで、以下では、上澄みのみを用いて、上述した方法で電界電子放出源を作製し、その特性を測定した。

【0042】図5に、粗単層カーボンナノチューブとして、従来の直流アーク放電(陽極に、Ni及びYを添加した炭素電極を用い、DC150Aの電流を流した)により得たものを用いた場合の測定結果を示す。

【0043】図5のI-V特性から明らかなように、印

加電圧が200Vを超えると、電流が流れ始める。また、図5のFNPロットは、傾きが負のほぼ直線となっている。これらのことから、単層カーボンナノチューブを電界電子放出源として利用できることが分かる。

【0044】また、図6には、単層カーボンナノチューブ(交流アーク放電(AC180A、He圧:500 Torr)により得たもの)を用いた電界電子放出源の電流時間変化を測定した結果を示す。

【0045】図6から明らかな通り、単層カーボンナノチューブは、電界電子放出源として、長時間安定した特性を示す。

【0046】また、図7に示す3極構造物を作製し、チャンバー内で電圧を印可したところ、蛍光体を発光させることができた。即ち、単層カーボンナノチューブ71を堆積させた銅板72をスペーサー73を介して金属メッシュであるグリッド電極74に対向させ、さらに、ガラス板75に金属メッシュであるアノード電極76を設けて、その表面に蛍光体77を塗布した三極構造物に、電源78からの電圧を印加するようにして、その蛍光体77を発光させることができた。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、粗カーボンナノチューブを溶媒中に分散し、超音波をかけた後、静置して、溶媒を蒸発させ基板に堆積させるようにしたことで、容易にカーボンナノチューブのフィルム化が実現できる。

【0048】また、本発明の方法により得られるフィルム化されたカーボンナノチューブを、電界電子放出源として使用するようにしたことで、安価な電界電子放出源を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】未処理の粗単層カーボンナノチューブを用いた2極管構造物の特性を示すグラフである。

【図2】フィルム化した単層カーボンナノチューブのレーザー顕微鏡写真である。

【図3】2極管構造物の構成を示す概略図である。

【図4】上澄みと沈殿物とを用い、本発明の製造方法により作製した電界電子放出源の特性を示すグラフである。

【図5】本発明により作製した電界電子放出源の特性を示すグラフである。

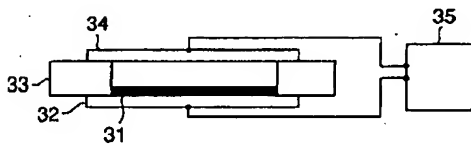
【図6】本発明により作製した電界電子放出源の放出電流の時間変化を示すグラフである。

【図7】3極管構造物の構成を示す概略図である。

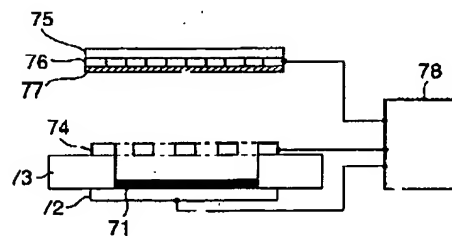
【符号の説明】

- | | |
|----|---------------|
| 31 | 粗単層カーボンナノチューブ |
| 32 | 銅板 |
| 33 | スペーサー |
| 34 | アノード電極 |
| 35 | 電源 |
| 71 | 単層カーボンナノチューブ |
| 72 | 銅板 |
| 73 | スペーサー |
| 74 | グリッド電極 |
| 75 | ガラス板 |
| 76 | アノード電極 |
| 77 | 蛍光体 |
| 78 | 電源 |

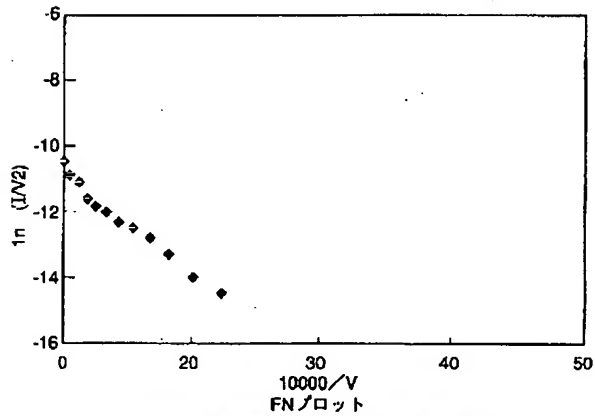
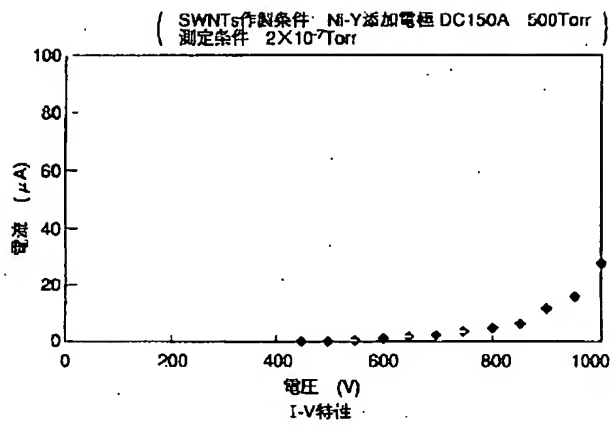
【図3】



【図7】

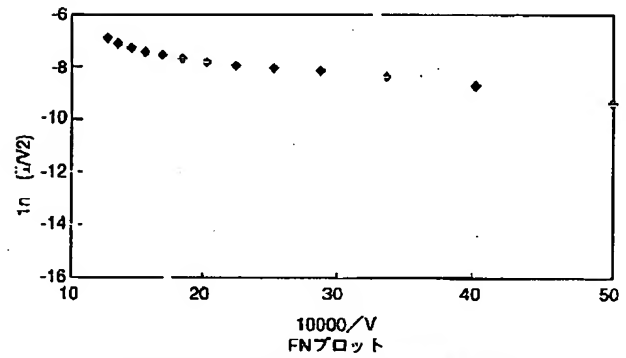
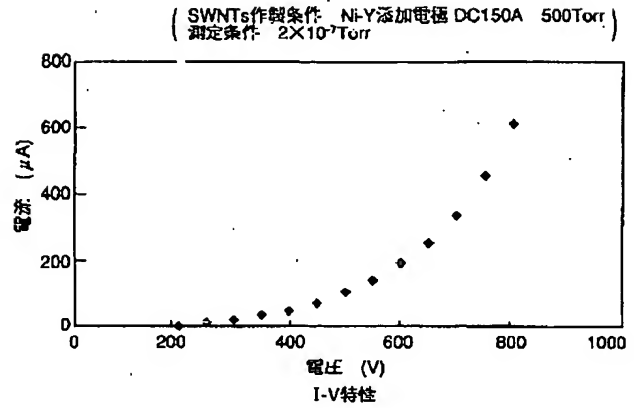


【図1】



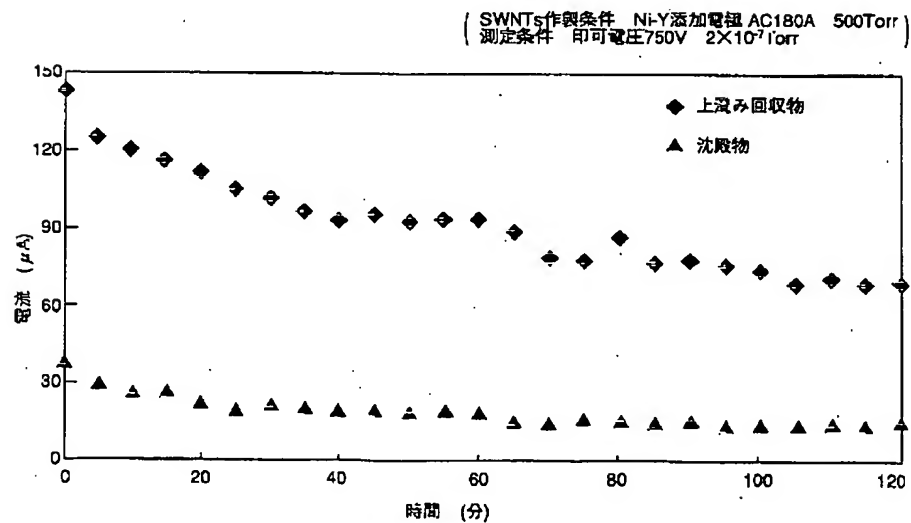
未処理の単層カーボンナノチューブの電界電子放出

【図5】



フィルム化したカーボンナノチューブの電界電子放出

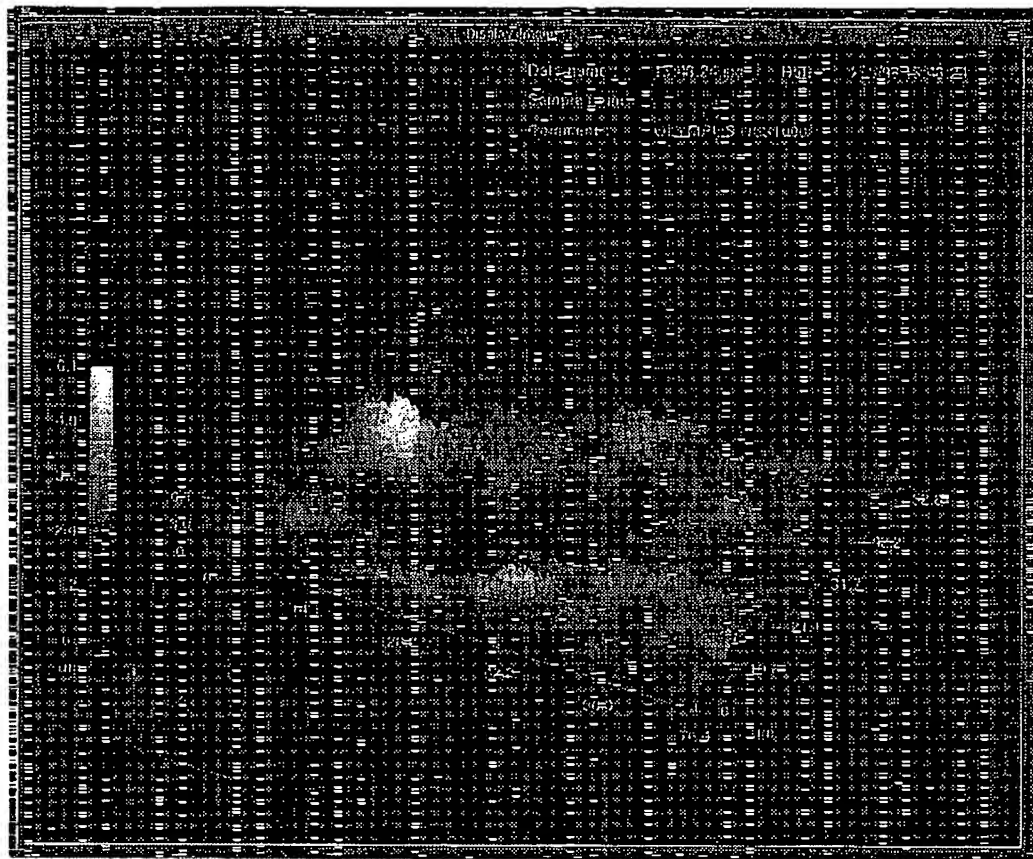
【図4】



上澄み回収物と沈殿物との比較

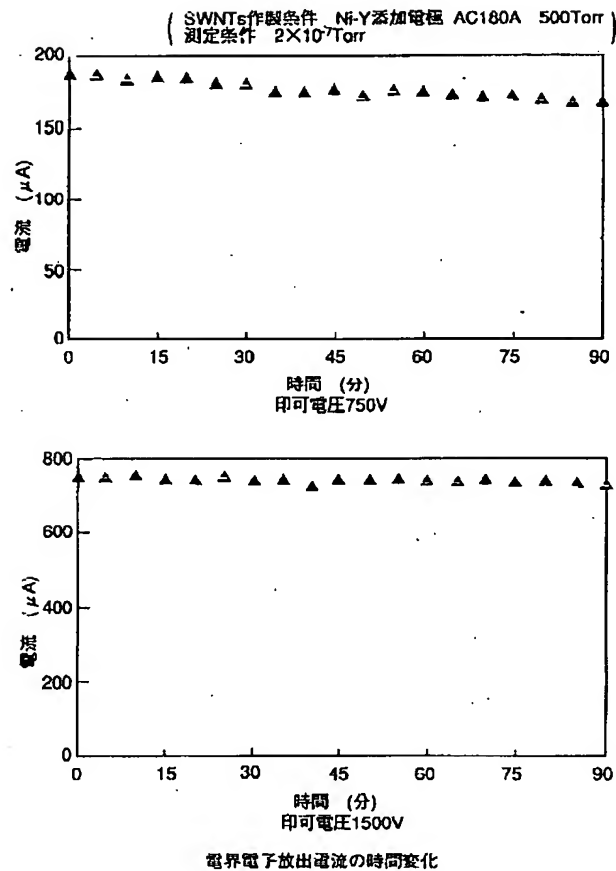
【図2】

図面代用写真



BEST AVAILABLE COPY

【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成11年8月27日(1999.8.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法及びその方法により皮膜を形成された単層カーボンナノチューブ

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、沈殿物を除去した上澄み液に基板をセットして前記基板上に単層カーボンナノチューブを堆積させ、溶媒を蒸発させて、基板に単層カーボンナノチュー

ブの皮膜を形成する方法。

【請求項2】 前記粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、上澄みの溶媒中に位置させておいた基板上に単層カーボンナノチューブを堆積させ、溶媒を蒸発させて、基板に単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法。

【請求項3】 前記粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、前記溶媒または前記上澄みを濾過して得られる濾液に基板をセットして前記基板上に単層カーボンナノチューブを堆積させ、溶媒を蒸発させる請求項1記載の基板に単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法。

【請求項4】 前記粗単層カーボンナノチューブを粉碎処理した後、前記溶媒中に分散させるようにしたことを特徴とする請求項1、2、または3記載の単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法。

【請求項5】 前記基板が、導電板であることを特徴とする請求項1、2、3、または4記載の単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法。

【請求項6】 前記請求項1、2、3、4、または5の方

法を用いて単層カーボンナノチューブ皮膜を形成した基板。

【請求項7】前記請求項1、2、3、4、または5の方法を用いて単層カーボンナノチューブ皮膜を形成した基板を用いることを特徴とする電界電子放出源。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法に関し、特に単層カーボンナノチューブを電界放出源として利用可能にする単層カーボンナノチューブの皮膜形成方法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】本発明は、単層カーボンナノチューブの分離精製の手間を省き、安価な電界放出源を提供できる単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法を提供することを目的とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、沈殿物を除去した上澄み液に基板をセットして前記基板上に単層カーボンナノチューブを堆積させ、溶媒を蒸発させて、基板に単層カーボンナノチューブの皮膜を形成する方法が得られる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】ここで、前記粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、沈殿物を除去し、上澄みの溶媒を蒸発させることにより、前記溶媒中に位置させておいた基板上に単層カーボンナノチューブの皮膜を堆積形成させることが好ましい。あるいは、前記粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散させた後、前記溶媒または前記上澄みを濾過して得られる濾液を用いて、前記基板上に単層カーボンナノチューブの皮膜を堆積形成させ

るようにしてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また、前記粗単層カーボンナノチューブを粉碎処理した後、前記溶媒中に分散させるようにしてもよい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】しかしながら、未処理の粗単層カーボンナノチューブは、そのままでは扱いにくく、また、特性的に多層カーボンナノチューブを用いた電界電子放出源に対抗できないので、単層カーボンナノチューブの処理及び基板への堆積（皮膜化）を行うこととした。なお、単層カーボンナノチューブは、基板へ密着させないと、電圧を印加したときに対極板に引き寄せられ、特性の変化や、短絡の原因となる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】なお、上記の実施の形態では、単層カーボンナノチューブを基板に堆積させたが、絶縁基板上に単層カーボンナノチューブを堆積させる方法としても利用できる。また、基板の両面に単層カーボンナノチューブを堆積させる方法としても利用出来る。これらの方法により得られる皮膜化された単層カーボンナノチューブは、水素の貯蔵や、電池の電極としての利用が考えられる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】電界電子放出源の作製は、次のように行なった。まず、100mlのビーカを用意し、粗単層カーボンナノチューブを50mgをアセトン100ml入れる。そして、ビーカに超音波（100W、20分）を掛け、粗単層カーボンナノチューブをアセトン中に分散させる。上澄みと沈殿物を分離し、40×40×0.3mmの銅板を底にセットしたビーカに、上澄み液を入れ、静置してアセトンを自然蒸発させる。これにより、表面に単層カーボンナノチューブを堆積させた銅板が得られる。又比較例として、沈殿物を上記と同様の方法で

皮膜化させた資料を作製した。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、粗単層カーボンナノチューブを溶媒中に分散し、静置して、上澄みの溶媒を蒸発させ基板に堆積させるようにしたことで、容易に単層

カーボンナノチューブの皮膜化が実現できる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】また、本発明の方法により得られる皮膜化された単層カーボンナノチューブを、電界電子放出源として使用するようにしたことで、安価な電界電子放出源を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 春洋

東京都大田区田園調布本町29番6号 株式会社
ホリゾン内

Fターム(参考) 4G046 CB03 CB08 CC05